

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-194161

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

G03G 9/09

G03G 9/08

G03G 15/00

(21)Application number : 10-369941

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : FUSHIMI HIROYUKI
TOMITA MASAMI
SHIRAISHI KEIKO
WATANABE YOICHIRO

(54) DRY ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonmagnetic one-component dry electrophotographic toner having good stable developing performance, excellent in color reproducibility and also having good fixability by using a specified polyol resin as a resin binder and at least one of specified three additives.

SOLUTION: The dry electrophotographic toner contains a polyol resin as a resin binder and at least one of three additives. The polyol resin contains at least one selected from (1) a polyol having an epoxy resin part and an alkylene oxide part in the principal chain and having inert resin ends, (2) a polyol obtained by allowing an epoxy resin to react with an alkylene oxide adduct of dihydric phenol or its glycidyl ether and a compound having two or more active hydrogen atoms which react with epoxy groups in one molecule, etc., as a constituent element. The additives include 0.2-1.0 pt. wt. hydrophobic silica of 0.01-0.03 μm primary particle diameter based on 100 pts.wt. matrix toner.

【物件名】

刊行物5

刊行物5

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-194161

(P2000-194161A)

(43)公開日 平成12年7月14日(2000.7.14)

| (51)Int.Cl. | 識別記号 | FI | フィート(参考) | |
|-------------|------|-----------|----------|-------|
| G03G 9/087 | | G03G 9/08 | 321 | 2H005 |
| 9/097 | | | 344 | |
| 9/09 | | | 361 | |
| 9/08 | | | 374 | |
| 15/00 | | | 375 | |

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-369941

(22)出願日 平成10年12月25日(1998.12.25)

(71)出願人 000008747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 伏見 寛之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乾式電子写真用トナー

(57)【要約】

【課題】 良好で安定した現像性を有し、カラー再現性に優れ、定着特性の良好な非磁性成分乾式電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂、着色材、帯電制御剤、添加剤を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂が、主鎖にエポキシ部とアルキレンオキサイド部を有し、樹脂末端が不活性なポリオールであるものなど、7つの構成要素とするポリオール樹脂からなり、添加剤が一次粒子径0.01~0.03mmの疎水化処理されたシリカを0.2~1.0重量部他2種類からなるものである。

【添付書類】

23  12

(2)

特開2000-194161

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂、着色材、帯電制御剤、添加剤を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂が下記①から⑦の中の少なくとも1種を構成要素とするポリオール樹脂からなり、該添加剤が下記I～IIIの3種類の中の少なくとも1種からなることを特徴とする、非磁性一成分乾式電子写真用トナー。

バインダー樹脂；

①主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキサイド部を有し、樹脂末端が不活性なポリオールである。

②エポキシ樹脂と、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルと、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールである。

③①もしくは②において、ポリオールを構成するエポキ

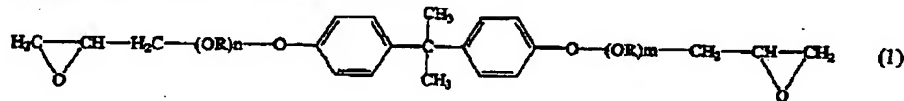
シ樹脂が数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

④③において、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂の、低分子量成分の数平均分子量が360～2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000～10000である。

⑤③において、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂の低分子量成分が20～50重量%、高分子量成分が5～40重量%である。

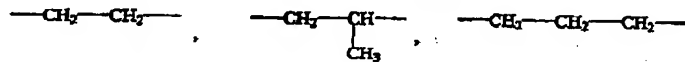
⑥②において、ポリオールを構成する2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルが、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルで、かつ下記一般式(1)で表される。

【化1】



(ここでRは

【化2】



であり、またn、mは、繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、 $n+m=2\sim6$ である。)

⑦①もしくは②において、ポリオールを構成する2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、エポキシ樹脂に対して10～40重量%入っている。

添加剤；

(I) 1次粒子径0.01～0.03 μm の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、0.2～1.0重量部含む。

(II) 1次粒子径0.01～0.03 μm で比表面積60～140 m^2/g の疎水化処理された酸化チタンを、母体トナー100重量部に対し、0.2～0.8重量部含む。

(III) 比表面積20～50 m^2/g 、嵩密度100～250 $\text{g}/\text{リットル}$ の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、0.5～2.0重量部含む。

【請求項2】 帯電制御剤を1種以上含み、そのうち少なくとも1つはサリチル酸誘導体の金属塩化合物であることを特徴とする請求項1記載の非磁性一成分乾式電子写真用トナー。

【請求項3】 トナーの体積平均粒径が4～13 μm で、5 μm 以下のトナー粒子を15個数%以下有し、8～12.7 μm のトナー粒子を30個数%以上有し、16 μm 以上のトナー粒子を1.0体積%以下有すること

を特徴とする請求項1または2に記載の非磁性一成分乾式電子写真用トナー。

【請求項4】 少なくとも金属材料からなる現像ローラーと、この現像ローラーにゴム材質を表面に有する現像剤塗布ブレードを当接させた現像装置を用いる事を特徴とする、請求項1または2または3に記載の非磁性一成分乾式電子写真用トナー。

【請求項5】 着色材が黄色系着色材を1種類以上有し、そのうち少なくとも1つはベンズイミダゾロンイエロー系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、請求項1または2または3または4に記載の非磁性一成分乾式電子写真用イエロートナー。

【請求項6】 着色材が赤色系着色材を1種類以上有し、そのうち少なくとも1つはキナクリドン系顔料またはナフトール系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、請求項1または2または3または4に記載の非磁性一成分乾式電子写真用マゼンタトナー。

【請求項7】 着色材が青色系着色材を1種類以上有し、そのうち少なくとも1つは銅フタロシアニン系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、請求項1または2または3または4に記載の非磁性一成分乾式電子写真用シアントナー。

(3)

特開2000-194161

【請求項8】着色材が黒色系着色材及び青色系着色材を各1種類以上有し、そのうち少なくとも1つはカーボンブラックであり、また銅フタロシアニン系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、請求項1または2または3または4に記載の非磁性一成分乾式電子写真用ブラックトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非磁性一成分乾式電子写真用トナーに関し、長期の攪拌においても、良好で安定した現像性を有するカラートナーを提供する。

【0002】

【従来の技術】乾式電子写真法では感光体に静電潜像を形成し乾式トナーで現像後、トナー画像をコピー用紙上に転写し、次いで熱定着してコピーを得ている。この方法で用いられる乾式トナーは周知の様にバインダー樹脂及び着色材を主成分とし、これに必要な応じて帯電制御剤、オフセット防止材等の添加物を含有させたものである。ここでバインダー樹脂としては、トナー用として要求される物性、すなわち透明性、絶縁性、耐水性、流動性（粉体として）、機械的強度、光沢、熱可塑性、粉砕性等の点からポリスチレン、スチレンアクリル系共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が一般に使用され、中でもスチレン系樹脂が粉砕性、耐水性、及び流動性に優れていることから広く使用されている。

【0003】しかし、スチレンアクリル系樹脂トナーで得られたコピーを塩化ビニル系樹脂シートに密着させておくと、塩化ビニル系樹脂シートに含まれる可塑剤が定着画像を可塑化しトナーをシート側に溶着せしめ、その結果コピーをシートから離すとトナー画像が一部または全部剥離し、またシート側にトナーが付着したり汚れたりする欠点があった。このような欠点はポリエステル樹脂含有トナーにも見られる。

【0004】以上のような塩化ビニル系樹脂シートへの転移防止策として特開昭60-263951号や同61-240252号ではスチレン系樹脂またはポリエステル樹脂に塩化ビニル系樹脂用可塑剤で可塑化されないエポキシ樹脂をブレンドする提案がなされている。

【0005】しかしこのようなブレンド樹脂を特にカラートナー用として用いた場合、異種の樹脂間の不相溶性によりオフセット性、定着画像のカール、光沢度、着色性、透過性、発色性が問題となってくる。これらの問題は従来のエポキシ樹脂や特開昭61-235852号で提案されるようなアセチル化変性エポキシ樹脂でもすべて解決されるものではない。また近年、定着用熱ローラーとしてシリコンゴム被覆ローラーの他に平滑性のあるフッ素ゴム被覆ローラーや耐久性のあるテフロンローラーが使用されるようになり、硬質で粗面なテフロン被覆のためオフセット性、定着画像のカール、光沢等の点で

トナーに幅広い定着特性が要求されている。

【0006】エポキシ樹脂を単独で用いることにより前記問題点を解決することが考えられるが、新たな問題点としてエポキシ樹脂のアミンとの反応性が生じてくる。エポキシ樹脂は熱可塑性樹脂であるが、一般にはエポキシ基と硬化剤とを反応させ架橋構造を組むことにより、機械的強度、電気的安定性や耐薬品性の優れた硬化型樹脂として使用されている。硬化剤はアミン系と有機酸無水物系に大別される。もちろん電子写真用トナーとして用いられるエポキシ樹脂は熱可塑性樹脂として用いるものであるが、トナーとして樹脂と一緒に混練される染料、帯電制御剤の中にはアミン系のものがあり、混練時に架橋反応を起こしトナーとして使用できない場合がある。またこのエポキシ基の化学的活性は生化学的活性、すなわち皮膚刺激等の毒性が考えられその存在には十分注意を要する。

【0007】またエポキシ基は親水性を示すことから、高温高湿下での吸水が著しく、帯電低下、地汚れ、クリーニング不良等の原因となる。また、特開昭52-86334号には、脂肪族一級または二級アミンと既製エポキシ樹脂の末端エポキシ基とを反応させ、正帯電性を有するものが開示されているが、前で述べた様にエポキシ基とアミンとは架橋反応を起こしてしまいトナーとして使用できない場合が考えられる。また正帯電性が付与されるが、エポキシ基との反応では任意の帯電レベルに設定することが難しい。

【0008】また特開昭52-156632号にはエポキシ樹脂の末端エポキシ基のどちらか一方または両方がアルコール、フェノール、グリニャール試薬、有機酸ナトリウムアセチライド、アルキルクロライド等で反応させることが開示されているが、エポキシ基が残っている場合は前述の通りアミンとの反応性、毒性、親水性等の問題を生じる。また上記反応物の中には親水性のもの、また帯電に影響するもの、またトナー化する際の粉砕性に影響するものがあり、必ずしも本発明にすべて有効ではない。

【0009】一方、現像に関しては、小型化、軽量化などに優れる、キャリアを用いなくて済む非磁性一成分現像が提案されている。この現像方式においては、現像ローラーへのトナーの補給性や現像ローラーのトナー保持性が悪い為、現像ローラーへトナーを強制的に擦りつけたり、ブレードにより現像ローラー上のトナー量を規制したりする。その結果、現像ローラーへトナーがフィルミングしやすくなり、現像ローラーの寿命が短くなった、トナーの帯電量が不安定になるという問題が生じる。また、これにより良好な現像が行われなくなる。従って、非磁性一成分現像用のカラートナーにおいては、一般のカラートナーに必要なとされる特性に加えて、トナーに用いられる結着樹脂の耐熱性が劣る場合が多く、現像ローラーへのトナーのフィルミングなどが発生

(4)

特開2000-194161

しやすくなる。

【0010】特開平5-53369にはBET比表面積が $1 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ で、炭素数5以上の飽和又は不飽和の環状又は非環状有機基を有するカップリング剤で処理された無機微粉体と、BET比表面積が $160 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ で疎水化度30以上の無機微粉末を有するトナーが開示されているが、現像ローラー上トナーの帯電特性が不安定となり、トナーが現像ローラーからこぼれたり、飛散したりする場合がある。また特開平6-202374には平均粒径が30nm以上、100nm未満の無機微粒子を付着させてなる非磁性一成分トナーが開示されているが、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。

【0011】また特開平8-15890には平均粒径4~9 μm のトナー粒子と小粒径(7~20nm)と大粒径(20~80nm)の外添加剤から成り、小粒径外添加剤を1~2重量%有する1成分現像剤が開示されているが、現像ローラー上トナーの帯電特性が不安定となり、トナーが現像ローラーからこぼれたり、飛散したりする場合がある。

【0012】また特開平9-288369ではBET比表面積 $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、PH6~8、疎水率85%以上のシリカ微粒子を含有するトナーが開示されているが、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。また特開平9-297424では軟化点(Sp)が $90 \sim 115^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点(Tg)との関係が、 $\text{Sp} + 110 \leq 4\text{Tg} \leq \text{Sp} + 170$ のポリエステル樹脂を有するトナー表面にBET比表面積 70 m^2 の微粒子を有する非磁性1成分トナーが開示されているが、トナーの流動性が十分でなく、トナーの補給性が不十分になる場合がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は一成分現像装置に用いられるカラートナーにおいて、長期の攪拌においても、良好で安定した現像性を有するカラートナーを提供する事である。本発明の第2の目的はカラー再現性に優れ定着特性の良好な乾式電子写真用トナーを提供することである。

【0014】本発明の第3の目的はアミン系化合物に対し安定で生化学的にも安全な乾式電子写真用トナーを提

供することである。本発明の第4の目的は環境安定性の優れた乾式電子写真用トナーを提供することにある。本発明の第5の目的はコピーの定着画像面を塩化ビニル系樹脂シートに密着させてもシートへのトナー画像の転移がなくまたトナー画像の剥離のない乾式電子写真用トナーを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(1)少なくともバインダー樹脂、着色材、帯電制御剤、添加剤を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂が下記①から⑦の中の少なくとも1種を構成要素とするポリオール樹脂からなり、該添加剤が下記I~IIIの3種類の中の少なくとも1種からなることを特徴とする、非磁性一成分乾式電子写真用トナーが提供される。

【0016】バインダー樹脂；

①主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキサイド部を有し、樹脂末端が不活性なポリオールである。

②エポキシ樹脂と、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルと、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールである。

【0017】③①もしくは②において、ポリオールを構成するエポキシ樹脂が数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

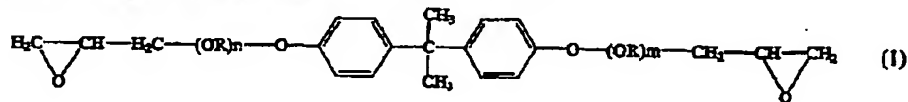
④③において、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂の、低分子量成分の数平均分子量が360~2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000~10000である。

【0018】⑤③において、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂の低分子量成分が20~50重量%、高分子量成分が5~40重量%である。

⑥②において、ポリオールを構成する2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルが、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルで、かつ下記一般式(I)で表される。

【0019】

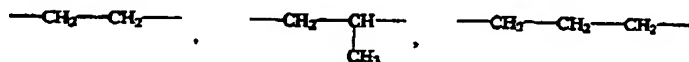
【化3】



【0020】(ここでRは

【0021】

【化4】



(5)

特開2000-194161

【0022】であり、またn、mは、繰返し単位の数であり、各々1以上であって $n+m=2\sim6$ である。）
⑦⑧もしくは⑨において、ポリオールを構成する2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、エポキシ樹脂に対して10～40重量%入っている。

【0023】添加剤；

(I) 1次粒子径0.01～0.03 μm の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、0.2～1.0重量部含む。

(II) 1次粒子径0.01～0.03 μm で比表面積60～140 m^2/g の疎水化処理された酸化チタンを、母体トナー100重量部に対し、0.2～0.8重量部含む。

(III) 比表面積20～50 m^2/g 、嵩密度100～250 $\text{g}/\text{リットル}$ の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、0.5～2.0重量部含む。

【0024】また本発明によれば、(2)帯電制御剤が、少なくともサリチル酸誘導体の金属塩化合物であることを特徴とする(1)に記載の非磁性一成分乾式電子写真用トナー、(3)トナーの体積平均粒径が4～13 μm で、5 μm 以下のトナー粒子を15個数%以下有し、8～12.7 μm のトナー粒子を30個数%以上有し、16 μm 以上のトナー粒子を1.0体積%以下有することを特徴とする(1)または(2)に記載の非磁性一成分乾式電子写真用トナー、(4)少なくとも金属材料からなる現像ローラーと、この現像ローラーにゴム材質を表面に有する現像剤塗布ブレード当接させた現像装置を用いる事の特徴とする、(1)または(2)または(3)に記載の非磁性一成分乾式電子写真用トナー、

(5)着色材が黄色系着色材を1種類以上有し、そのうち少なくとも1つはベンズイミダゾロンイエロー系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、(1)または(2)または(3)または(4)に記載の非磁性一成分乾式電子写真用イエロートナー、(6)着色材が赤色系着色材を1種類以上有し、そのうち少なくとも1つはキナクリドン系顔料またはナフトール系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、(1)または(2)または(3)または(4)に記載の非磁性一成分乾式電子写真用マゼンタトナー、(7)着色材が青色系着色材を1種類以上有し、そのうち少なくとも1つは銅フタロシアニン系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、(1)または(2)または(3)または(4)に記載の非磁性一成分乾式電子写真用シアントナー、(8)着色材が黒色系着色材及び青

系着色材を各1種類以上有し、そのうち少なくとも1つはカーボンブラックであり、また銅フタロシアニン系顔料であり、該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂より処理されていることを特徴とする、(1)または(2)または(3)または(4)に記載の非磁性一成分乾式電子写真用ブラックトナー、が提供される。

【0025】本発明者らは検討の結果、エポキシ樹脂の末端をキャッピングしかつ主鎖にポリオキシアルキレン部をもつポリオール樹脂と、特定の3種の添加剤を合わせて用いることにより、安定した一成分現像が得られることを見出した。さらに特定の帯電制御剤、特定の着色材との組み合わせにより、安定した現像特性、定着特性、コピー画像の転移防止、化学的に安定で生物学的に安全であり、特にカラートナーに使用した場合、色再現性、安定した光沢、安定した帯電性、等に効果をもたらすことを見出した。さらに特定の粒径分布によりより一層安定した現像特性および定着画像により鮮やかな色再現性をもたらすことを見出した。

【0026】

【発明の実施の形態】以下本発明について具体的に詳しく説明する。本発明に用いられるバインダー樹脂は、好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを縮合して得られたものである。エポキシ樹脂は安定した定着特性や光沢を得るために、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数平均分子量が360～2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000～10000であることが好ましい。さらに低分子量成分が20～50重量%、高分子量成分が5～40重量%であることが好ましい。低分子量成分が多すぎたり分子量が360よりさらに低分子の場合は、光沢が出すぎたり保存性悪化の可能性がある。また高分子量成分が多すぎたり分子量が10000よりさらに高分子の場合は、光沢が不足したり定着性悪化の可能性がある。

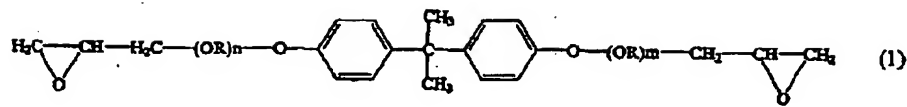
【0027】本発明で用いられる化合物として、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては以下のものが例示される。エチレンオキサイド、プロピオンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物があげられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンや β -メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いても良い。特に下記一般式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【0028】

【化5】

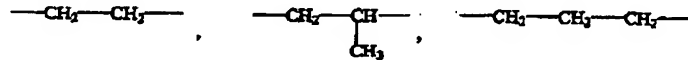
(6)

特開2000-194161



【0029】(ここでRは
【0030】

【化6】



【0031】であり、またn、mは、繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、 $n+m=2\sim6$ である。)。

また2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10~40重量%含まれていることが好ましい。ここで量が少なくカルが増すなどの不具合が生じ、また一般式(1)中の $n+m$ が7以上では光沢が出すぎたり保存性の悪化も可能性がある。

【0032】本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に一個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては以下のものが例示される。フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等があげられる。2級アミンとしてはジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチル(エチル)ピペラジン、ピペリジンなどがあげられる。またカルボン酸類としてはプロピオン酸、カプロン酸などがあげられる。

【0033】本発明の主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキシサイド部を有するポリオール樹脂を得るためには、種々の原材料の組合せが可能である。例えば両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物を、ジバライドやイソシアネート、ジアミン、ジオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。またゲル化しない範囲で、多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

【0034】本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類があげられる。2価フェノール類としては、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールがあげられる。また多価フェノール類としては、オルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス(4

-ヒドロキシフェニル)メタン、1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンが例示される。多価カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸が例示される。

【0035】本発明のポリオール樹脂の軟化点を測定する方法としては次の方法を用いる。

①軟化点を測定する装置としてメトラ社の全自動滴点装置FP5/EP53を使用し以下の手順で測定する。

②粉砕試料を溶融するつぼに入れて20分放置した後、試料カップ(滴下口径6.35mm)のカップのふちまで試料を注ぎ込み、常温になるまで冷却してカートリッジにセットする。

【0036】③FP5コントロールユニットに所定の昇温速度(1℃/分)、測定開始温度(予想軟化温度の15℃下に設定)をセットする。

④FP53加熱炉にカートリッジを装着し、30秒放置後スタートレバーを押し下げ測定を開始する。以後の測定は自動的に行なわれる。

⑤測定が終了したらカートリッジをはずす。

⑥軟化点(℃)は以下のように計算する。

【0037】[FP5の結果表示パネルAの値]+[補正值]得られた結果に上記の補正值を加えてデュラン水銀法の結果と対応する。

⑦結果表示パネルAの値と測定開始温度(⑤で設定、パネルB、Cの値)の差が15℃以上でないときは、測定開始温度を再設定し測定をやり直す。本発明に用いられる添加剤としては、以下の3種類のものがあげられる。

【0038】(I)1次粒子径0.01~0.03 μm の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、0.2~1.0重量部

(II)1次粒子径0.01~0.03 μm で比表面積60~140 m^2/g の疎水化処理された酸化チタンを、母体トナー100重量部に対し、0.2~0.8重量部

(III)比表面積20~50 m^2/g 、嵩密度100~250 $\text{g}/\text{リットル}$ の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、0.5~2.0重量部

すなわち、1次粒子径0.01~0.03 μm の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、

20

30

40

50

(7)

特開2000-194161

0.2~1.0重量部トナーの表面に付着させる事により、トナーに必要な流動性と帯電性が付与され、現像ローラー上及び現像ローラーから感光体への現像性が良好となる。本タイプのシリカの添加量は、母体トナー100重量部に対し、0.2~1.0重量部とする事が好ましく、これより少ない場合には、現像ローラーに必要な量のトナーが供給されなかったり、必要なトナーの帯電量が得られない場合がある。またこれより多く添加した場合にはトナーの帯電性が高すぎて十分なトナーの現像が行われなかったり、トナーが現像ローラーから飛散する場合がある。

【0039】また、1次粒子径0.01~0.03 μm で比表面積60~140 m^2/g の疎水化処理された酸化チタンを、母体トナー100重量部に対し、0.2~0.8重量部トナーの表面に付着させる事により、トナーの帯電性の安定化、特に帯電立ち上がり性とチャージアップが防止される。本タイプの酸化チタンの添加量がこれより少ない場合には、トナーの帯電性が高すぎて十分なトナーの現像が行われない場合がある。またこれより多く添加した場合にはトナーの帯電性が低すぎてトナーが現像ローラーから飛散したり、地肌汚れの原因となる場合がある。さらに比表面積20~50 m^2/g 、嵩密度100~250 $\text{g}/\text{リットル}$ の疎水化処理されたシリカを、母体トナー100重量部に対し、0.5~2.0重量部トナーの表面に付着させる事により、トナーの現像ローラー上での薄層が均一となり、薄層のムラが大幅に改善され、更に長期の現像ローラーの撹拌により、撹拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生を防止する。なお、本タイプのシリカの添加量がこれより少ない場合には、トナーの現像ローラー上での薄層が不均一となり、トナーの均一な現像及び画像が得られない場合や、撹拌現像剤塗布ブレードへのトナーの融着による白スジの発生する場合がある。またこれより多く添加した場合には本タイプのシリカが過剰に存在し、トナーの表面に付着されず、トナーの帯電安定性を阻害する場合がある。

【0040】本発明に用いられる前記2種類のシリカは、一般に湿式法もしくは乾式法で生成されたものであるが、特に乾式法（ケイ素化ハロゲン化合物の蒸気相酸化）により生成された、いわゆるヒュームドシリカと称されるものが、流動性の面から好ましい。

【0041】本発明に用いられる帯電制御剤としては公知のものがすべて使用でき、1種類以上複数の帯電制御剤を混合して用いてよい。ただし用いられる帯電制御剤のうち1つはサリチル酸誘導体の金属塩化合物であることを特徴とする。前記バインダー樹脂及び添加剤からなるトナー構成において、サリチル酸誘導体の金属化合物、たとえばサリチル酸亜鉛塩、サリチル酸カルシウム塩、サリチル酸ナトリウム塩など、をバインダー樹脂中に分散することにより、一成分現像における現像ローラ

ー上で均一な薄層を形成でき帯電的にも安定したものが得られる。その他の帯電制御剤としては、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩、フッ素変性4級アンモニウム塩、アルキルアミド、リンの単体または化合物、タングステン単体または化合物、フッ素系界面活性剤等、正負両極性どちらのものもあげられる。これら帯電制御剤の含有量は一般にトナー100重量部に対し0.1~10重量部である。

【0042】本発明になるトナーは、体積平均粒径が4~13 μm で、5 μm 以下のトナー粒子を15個数%以下有し、8~12.7 μm のトナー粒子を30個数%以上有し、16 μm 以上のトナー粒子を1.0体積%以下有することを特徴とする。

【0043】本発明になるトナーは加法混色によるフルカラー画像用トナーに適したものであるが、この方法は2色以上のトナーを重ね合わせることに様々な色再現を行なうものである。本発明者らの検討によると、本発明のトナーでは体積平均粒径が13 μm より大きいトナー粒子を2色以上重ね合わせると、感光体上の静電潜像で電界強度の強いエッジ部においてトナー粒子の散りが発生してしまう。またハーフトーンの着色度が低下し色再現性が悪くなる。また体積平均粒径が4 μm より小さい場合、または5 μm 以下のトナー粒子が15個数%より多くあると、トナー帯電量が高くなりすぎ現像量が不足しIDが得られない。また微小トナーが多いため静電潜像の再現性が悪くなりキャリアへのトナー融着などの悪影響も発生する。また8~12.7 μm のトナー粒子が30個数%以下であると、静電潜像の現像にもっとも寄与すべきトナー粒子群が不足し、忠実再現が難しくまた潜像以外の部分を現像する、べた画像部に抜けが生ずるなどの悪影響が発生する。

【0044】本発明における粒径の測定装置としては、コールターカウンターT A II、コールターマルチサイザー（以上コールター社製）を用いる。測定は100 μm アパーチャーを用い、電解液は1%塩化ナトリウム水溶液を用いる。試料は電解液50 mL に界面活性剤を滴下しこれにトナー粒子を加える。この溶液を超音波洗浄機に約1分間かけトナー分散溶液を作成する。これを前記測定装置の測定槽に一定濃度になるようセッとし測定する。

【0045】本発明になるトナーは、少なくとも金属材料からなる現像ローラーと、この現像ローラーにゴム材質を表面に有する現像剤塗布ブレードを当接させた現像装置に用いる事により、安定した現像特性が得られることを特徴とする。本発明になるバインダー樹脂、特定の帯電制御剤、特定の添加剤からなるトナーと、金属材料の現像ローラー及びブレードの組み合わせが、摩擦性、摩擦帯電性、均一な薄層形成性など、現像ローラー上の

(8)

特開 2000-194161

トナー薄層が均一となり、薄層のムラが大幅に改善されると共に、現像ローラーの長期撹拌によっても現像ローラー上のトナー量が安定化する。さらに環境条件にも左右されず安定した帯電性能を示す。現像ローラーの材質は従来公知のいかなるものでも良く、たとえばアルミニウム、SUSなどであり、表面を研磨加工、またはサンドブラスト処理のように荒らしたものでよい。

【0046】本発明の実施に適した現像装置の概要を図1に示す。現像装置（現像ローラーは表層としてシリコーン樹脂を主成分としたもの、又は金属材質から成るもの）の現像ローラーに当接するポリウレタン材質から成るトナー供給ローラー、更に本現像ローラーに当接するウレタン材質から成るブレードを、図1に示すように設定した）にトナーを供給する。図1において、1は潜像担持体（ベルト感光体）、2は現像ローラー、2-1は芯金、2-2は樹脂コート層、3はトナー供給部材、4は現像剤塗布ブレード、5はアジテーター及び6は現像領域である。

【0047】また帯電量および付着量の測定は以下に従う。出口側にフィルター層を具備したファラデーケージを介して、現像ローラー上のトナーを吸引し、ファラデーケージ内にトラップされたトナーの比電荷を測定する吸引法比電荷測定装置により、帯電量の測定を行なう。また、同時にトラップされたトナーの重量と、吸引された現像ローラーの面積との関係から、トナー付着量を算出する。これらの特性の適正な値は、現像ローラーと感光体の線速（比）などで異なるが、一般には以下の通りであり、特に多数枚のプリントによる現像ローラーの長期撹拌によっても安定している事が、現像されるトナー量が安定化する観点から好ましい。なお帯電量は絶対値で $10 \sim 25 (\mu\text{C/g})$ 、付着量は $0.4 \sim 1.2 (\text{mg/cm}^2)$ は望ましい。また現像ローラーのトナー薄層性評価は以下に従う。

【0048】現像ローラー上トナーの薄層性は目視による観察を行なった。また、現像ローラーの長期撹拌後に現像ユニットを分解し、トナーを除去後、現像ローラー上のトナーのフィルミング状態、現像剤塗布ブレードへのトナーの固着状態を目視により観察した。

【0049】本発明になるトナーは着色材として公知の染料および顔料がすべて使用できる。ただしイエロートナーとしては1種以上の黄色系着色材を含み、そのうちの少なくとも一つはベンズイミダゾロンイエロー系顔料であり、さらに該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂により処理されていることを特徴とする。本発明になるバインダー樹脂、帯電制御剤、添加剤からなるトナーに、バインダー樹脂で処理された特定の黄色系着色材を用いることにより、帯電性が安定し着色力に優れたイエロートナーが得られる。黄色系着色材のトナー中の全含有量は $4 \sim 10$ 重量部であることが望ましい。

【0050】マゼンタトナーとしては1種以上の赤色系

着色材を含み、そのうちの少なくとも一つはキナクリドン系顔料またはナフトール系顔料であり、さらに該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂により処理されていることを特徴とする。本発明になるバインダー樹脂、帯電制御剤、添加剤からなるトナーに、バインダー樹脂で処理された特定の赤色着色材を用いることにより、帯電性が安定し着色力に優れたマゼンタトナーが得られる。赤色系着色材のトナー中の全含有量は $3 \sim 10$ 重量部であることが望ましい。

10 【0051】シアントナーとしては1種以上の青色系着色材を含み、そのうちの少なくとも一つは銅フタロシアニン系顔料であり、さらに該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂により処理されていることを特徴とする。本発明になるバインダー樹脂、帯電制御剤、添加剤からなるトナーに、バインダー樹脂で処理された特定の青色着色材を用いることにより、帯電性が安定し着色力に優れたシアントナーが得られる。青色系着色材のトナー中の全含有量は $1 \sim 8$ 重量部であることが望ましい。

【0052】ブラックトナーとしては黒色系着色材及び20 青色系着色材を1種類以上有し、そのうちの少なくとも一つはカーボンブラックでありまた銅フタロシアニンであり、さらに該着色材があらかじめ前記バインダー樹脂により処理されていることを特徴とする。本発明になるバインダー樹脂、帯電制御剤、添加剤からなるトナーに、バインダー樹脂で処理された特定の黒色及び青色着色材を用いることにより、帯電性が安定し着色力に優れたブラックトナーが得られる。カーボンブラック以外の着色材の含有量はカーボンブラック含有量の $0.1 \sim 0.3$ 部で、かつカーボンブラック及びそれ以外の着色材の全含有量は $3 \sim 12$ 重量部であることが望ましい。ブラックトナーではカーボンブラックとそれ以外の着色材を合わせて用いるが、これはカーボンブラックのみではトナーの電気抵抗が低くなりすぎ十分電荷を保持することが出来なくなる場合があるためである。このため抵抗調整のためカーボンブラック量を調整するとともに着色度を得るため他の着色材を加えるものである。トナー抵抗は現像システムとの関係で決まるものである。任意の抵抗を得るにはカーボンブラックで抵抗の異なるもの、酸性度の異なるもの、粒径の異なるもの、比表面積の異なるもの、など様々な特性を考慮にいれ選択する。該着色材を前記バインダー樹脂であらかじめ処理することにより、顔料のバインダー樹脂への分散性を高め、前記含有量で十分な着色力を得、トナーの透明性、発色性を高め、帯電制御をしやすくし、一成分現像の現像ローラー上の薄層形成を均一にできる。樹脂による前処理はバインダー樹脂と着色材を一定の割合で熔融混練し粗粉降したものである。混合比は一般に着色材1重量部に対し樹脂1部～6部が望ましい。樹脂1重量部に対し着色材が1重量部未満では着色材を十分分散させることが出来ない。また25 着色材1重量部に対し樹脂が5部より多くなると着色

(9)

特開2000-194161

材に分散力が働かず十分分散できない。2種以上の着色材を用いる場合は個々で処理を行なっても、またあらかじめ顔料を混合してから処理してもよい。

【0053】本発明に用いられる着色材の具体例としては、黄色系着色材としては例えばナフトールイエローS、ハンザイエロー10G、ハンザイエロー5G、ハンザイエローG、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエローGR、ハンザイエローA、ハンザイエローRN、ハンザイエローR、ピグメントイエローL、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、パーマネントイエローNCG、バルカンファストイエロー5G、バルカンファストイエローR、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、ベンズイミダゾロンイエロー、イソインドリノイエローなどがあげられる。赤色系着色材としては例えばベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイセーレッドバククロールトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、プリリアントファストスカーレット、プリリアントカーミンBS、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドF4R、パーマネントレッドFRL、パーマネントレッドFRL L、パーマネントレッドF4RH、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、プリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、パーマネントレッドFBB、プリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロールパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジなどがあげられる。青色系着色材としては例えばコバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルーRS、インダンスレンブルーBC、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガ紫、ジオキサニンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーンなどがあげ

られる。その他の着色材としては酸化チタン、亜鉛華、リトボン、ニグロシン染料、鉄黒などがあげられる。本発明になるトナーは前記バインダー樹脂にワックスが分散されてもよい。

【0054】本発明者等は更に検討した結果、前記バインダー樹脂にさらにワックスを微分散することにより、フッ素ゴム被覆ローラーやテフロンローラーなど定着ローラーに離型用オイルを塗布しなくても耐オフセット性を高めることが可能である。本発明で用いられるワックスはエステル系またはオレフィン系が望ましい。これらのワックスは前記バインダー樹脂に対し非相溶を示しバインダー樹脂中に微分散されやすい。エステル系ワックスとはエステル結合を有するものであり、例えばカルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックスなどの天然ワックス、及びモンタンワックスがあげられる。一方オレフィン系ワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの合成ワックスが

【0055】前記バインダー樹脂中での前記ワックスの平均分散径は、0.2~5.0 μ mが望ましい。0.2 μ mより小さいとワックスの染み出し効果が得られず耐オフセット性が向上しない。また0.2 μ m未満に分散するには溶融混練時に前記バインダー樹脂に過剰な分散エネルギーを加える必要があり、樹脂の分子が切断され本来の機能を失う。また5.0 μ mより大きくなるとトナーの定着性、流動性、保存性、耐久性などを悪化させてしまう。

【0056】ワックスの平均分散径は透過型電子顕微鏡によりトナーを観察する。倍率10万倍の拡大写真より任意に100点の分散ワックスを選択測定し平均したものである。本発明のトナーは磁性材料を含有させ磁性トナーとしてもよい。磁性材料としては酸化鉄（マグネタイト、フェライト、ヘマタイトなど）、金属（鉄、コバルト、ニッケルなど）、前記金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、カドミウム、マンガ、セレン、チタン、タングステン、バナジウムなどの合金または混合物などがあげられる。これらの磁性体は体積平均粒径が0.1~2.0 μ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としてはバインダー樹脂分100重量部に対し5~150部である。

【0057】本発明のトナーは前記添加剤以外にその他の添加物を加えてもよい。例えば、テフロン、フルオロポリマー、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウムなど）、導電性付与剤（カーボンブラック、酸化スズなど）、磁性体、さらにそれら添加物を表面処理したものなど、を含有してもよい。ただし過度な添加剤は一成分現像の現像ローラー上の薄膜形成や、転写によるチリの発生、定着不良などに大きく影響するこ

(10)

特開2000-194161

とが考えられ、その選択には十分注意を要する。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

○バインダー樹脂合成例

合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、冷却管付きセパラブルフラスコに低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約360）378.4g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約2700）86.0g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（一般式（1）においてn+m約2.1）191.0g、ビスフェノールF274.5g、p-クミルフェノール70.1g、キシレン200gを加えた。窒素雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加えさらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留出除去し180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点109℃、Tg58℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下バインダー樹脂1という）。

【0059】合成例2

合成例1の装置に、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約360）252.6g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約1000）112.0g、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（一般式（1）においてn+m約5.9）336.0g、ビスフェノールA255.3g、p-クミルフェノール44.1g、キシレン200gを仕込んだ。窒素雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加えさらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留出除去し180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点109℃、Tg58℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下バインダー樹脂2という）。

【0060】合成例3

合成例1の装置に、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約2400）289.9g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約1000）232.0g、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（一般式（1）においてn+m約6.0）309.0g、ビスフェノールA

117.5g、p-クミルフェノール51.6g、キシレン200gを仕込んだ。窒素雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加えさらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留出除去し180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点116℃、Tg61℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下バインダー樹脂3という）。

【0061】合成例4

合成例1の装置に、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約680）421.5g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約6500）107.0g、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（一般式（1）においてn+m約2.0）214.0g、ビスフェノールF210.0g、p-クミルフェノール47.5g、キシレン200gを仕込んだ。窒素雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加えさらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留出除去し180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点114℃、Tg60℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下バインダー樹脂4という）。

【0062】合成例5

合成例1の装置に、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約680）370.6g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量約6500）306.0g、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（一般式（1）においてn+m約5.8）102.0g、ビスフェノールA110.2g、p-クミルフェノール111.2g、キシレン200gを仕込んだ。窒素雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加えさらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留出除去し180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点118℃、Tg62℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下バインダー樹脂5という）。

【0063】◎添加剤の例

（1）1次粒子径0.01~0.03μmの疎水化処理されたシリカ

【0064】

【表1】

| NO. | 処理剤 | 疎水化度 | 一次粒子径 |
|-----|-------------|------|-------|
| 1-1 | ポリジメチルシロキサン | 80 | 0.02 |
| 1-2 | ヘキサメチルジシラザン | 70 | 0.015 |
| 1-8 | ジメチルジクロシラン | 70 | 0.02 |
| 1-4 | ポリジメチルシロキサン | 70 | 0.03 |
| 1-5 | ポリジメチルシロキサン | 80 | 0.02 |
| 1-6 | ヘキサメチルジシラザン | 80 | 0.02 |

【0065】（II）1次粒子径0.01~0.03μm 化チタン
で比表面積60~140m²/gの疎水化処理された酸

【0066】

(11)

特開2000-194161

【表2】

| NO. | 処理剤 | 疎水化度 (%) | 比表面積 (m^2/g) | 一次粒子径 (μm) |
|------|-----------------|-------------|-----------------------------------|----------------------------|
| II-1 | メチルトリメトキシシラン | 70 | 100 | 0.02 |
| II-2 | イソブチルメトキシシラン | 80 | 70 | 0.015 |
| II-3 | テトラドデシルトリクロロシラン | 60 | 150 | 0.03 |
| II-4 | イソブチルメトキシシラン | 50 | 120 | 0.02 |
| II-5 | イソブチルメトキシシラン | 60 | 130 | 0.02 |

【0067】 (III) 比表面積 $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度 10
度 $100 \sim 250 \text{ g/l}$ の疎水化処理されたシリカ

【表3】

| NO. | 処理剤 | 疎水化度 (%) | 比表面積 (m^2/g) | 嵩密度 (g/l) |
|-------|-------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------|
| III-1 | ジメチルジクロロシラン | 90 | 40 | 120 |
| III-2 | ヘキサメチルジシラザン | 90 | 85 | 150 |
| III-3 | ヘキサメチルジシラザン | 80 | 25 | 220 |
| III-4 | ヘキサメチルジシラザン | 80 | 45 | 170 |
| III-5 | トリジメチルシロキサン | 70 | 40 | 170 |

【0069】実施例1

【0070】

次の処方により着色材の処理を行った。

20

黄色系着色材処方:

バインダー樹脂1 200重量部
C. 1. ピグメントイエロー180 (ベンズイミダゾロ
イエロー系) 100重量部

赤色系着色材処方:

バインダー樹脂1 200重量部
C. 1. ピグメントレッド122 (キナクリドン系) 100重量部

青色系着色材処方:

バインダー樹脂1 200重量部
C. 1. ピグメントブルー15:3 (銅フタロシアニン系) 100重量部

黒色系着色材処方:

バインダー樹脂1 200重量部
カーボンブラック 100重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を 100°C に加熱された2本ロールミルに投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉砕し、バインダー樹脂1処

理着色材を得た。次いで以下の処方によりトナーを作成した。

【0071】

イエロートナー処方:

バインダー樹脂1 88重量部
バインダー樹脂1処理黄色系着色材 18重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリエ
ント化学社製) 4重量部

マゼンタトナー処方:

バインダー樹脂1 88重量部
バインダー樹脂1処理赤色系着色材 18重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリエ
ント化学社製) 4重量部

シアントナー処方:

バインダー樹脂1 94重量部
バインダー樹脂1処理青色系着色材 9重量部

(12)

特開2000-194161

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリエ
ント化学社製) 4重量部

ブラックトナー処方:
 バインダー樹脂1 87重量部
 バインダー樹脂1 処理青色系着色材 1.5重量部
 バインダー樹脂1 処理黒色系着色材 18重量部
 サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オ
リエント化学社製) 4重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合 10 粉碎機で微粉砕した。さらに風力分級機により微粉を除
し、得られた混合物を110℃に加熱されたロールミル 去し次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。
に投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を圧 [0072]
延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル [表4]

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|-------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 8.5 | 8.8 | 8.6 | 9.0 |
| 5 μm以下のトナー粒子 (個数%) | 10 | 11 | 9 | 8 |
| 3 ~ 12.7 μmのトナー粒子 (個数%) | 45 | 48 | 44 | 60 |
| 15 μm以上のトナー粒子 (体積%) | 0.1 | 0.1 | 0 | 0 |

【0073】得られた各色トナー100重量部に対し次 像剤とした。
の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現 20 【0074】

I-1疎水化処理シリカ 0.5重量部
 II-1疎水化処理酸化チタン 0.5重量部
 III-1疎水化処理シリカ 1.5重量部

得られた一成分現像剤を市販のデジタルフルカラープ
リント (リコー社製 IPSIO Color 200
0) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラッ
クの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現
像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測
定したところ、イエロー現像剤は-20.5 μC/g、
0.72 mg/cm²、マゼンタ現像剤は-19.5 μ
C/g、0.78 mg/cm²、シアン現像剤は-2
0.1 μC/g、0.70 mg/cm²、ブラック現像
剤は-19.0 μC/g、0.83 mg/cm²であっ
た。現像ローラー上の薄層性は均一で良好であった。ま
た得られたプリント画像は単色、フルカラー共に鮮明で
あり、30倍ルーペで画像エッジ部を観察したがチリは
なくシャープな画像であった。画像光沢のムラはなく全
体に落ちついた品位のある画像が得られた。平均光沢度

は28%であった。得られたフルカラー画像を塩化ビニ
ルシートに密着させ常温で180時間の保存試験を行
ったところ、フルカラー画像は良好に維持されシートへ
の転移も見られなかった。またフルカラー画像による2
万枚までの耐久性試験を行なったところ、定着画像に著
しい変化は見られず、2万枚目の画像は地汚れもなく鮮
明な画像であった。現像ローラーを観察したところ薄層
は均一で筋も見られず良好であった。帯電量、付着量も
イエロー現像剤-19.1 μC/g、0.78 mg/c
m²、マゼンタ現像剤-18.2 μC/g、0.85 m
g/cm²、シアン現像剤-19.5 μC/g、0.8
0 mg/cm²、ブラック現像剤-18.1 μC/g、
0.81 mg/cm²、と安定していた。

【0075】実施例2

次の処方により着色材の処理を行った。

黄色系着色材処方:
 バインダー樹脂3 100重量部
 C. I. ピグメントイエロー180 (ベンズイミダゾロン
イエロー系) 100重量部

赤色系着色材処方:
 バインダー樹脂3 100重量部
 C. I. ピグメントレッド57:1 (ナフトール系) 100重量部

青色系着色材処方:
 バインダー樹脂3 100重量部
 C. I. ピグメントブルー15:3 (銅フタロシアニン系) 100重量部

黒色系着色材処方:
 バインダー樹脂3 100重量部

(13)

特開2000-194161

カーボンブラック

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された2本ロールミルに投入し投入後15分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマ

イエロートナー処方:

バインダー樹脂3

バインダー樹脂3処理黄色系着色材

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリエント化学社製)

マゼンタトナー処方:

バインダー樹脂3

バインダー樹脂3処理赤色系着色材

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリエント化学社製)

シアントナー処方:

バインダー樹脂3

バインダー樹脂3処理青色系着色材

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリエント化学社製)

ブラックトナー処方:

バインダー樹脂3

バインダー樹脂3処理青色系着色材

バインダー樹脂3処理黒色系着色材

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリエント化学社製)

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を120℃に加熱されたロールミルに投入し投入後30分溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマミルで粗粉砕しエアージェットミル

100重量部

ーミルで粗粉砕しバインダー樹脂3処理着色材を得た。次いで以下の処方によりトナーを作成した。

【0076】

粉砕機で微粉砕した。さらに風力分級機により微粉を除き去し次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0077】

【表5】

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|-------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 9.2 | 9.6 | 9.0 | 9.1 |
| 5 μm以下のトナー粒子 (個数%) | 9 | 8 | 9 | 9 |
| 8 ~ 12.7 μmのトナー粒子 (個数%) | 55 | 52 | 49 | 58 |
| 16 μm以上のトナー粒子 (体積%) | 0 | 0 | 0.1 | 0 |

【0078】得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現

I-2疎水化処理シリカ

II-2疎水化処理酸化チタン

III-2疎水化処理シリカ

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は-18.8 μC/g、0.85 mg/cm²、マゼンタ現像剤は-17.0 μC/g、0.89 mg/cm²、シアン現像剤は-19.5 μC/g、0.79 mg/cm²、ブラック現像剤は-17.7 μC/g、0.91

像剤とした。

【0079】

0.8重量部

0.8重量部

1.6重量部

mg/cm²であった。現像ローラー上の帯電性は均一で良好であった。また得られたプリント画像は単色、フルカラー共に鮮明でありチリも見られずシャープな画像であった。画像光沢のムラはなく全体に落ちついた品位のある画像が得られた。平均光沢度は16%であった。得られたフルカラー画像の塩化ビニル系シート保存試験を行ったところフルカラー画像は良好に維持されシートへの転移も見られなかった。またフルカラー画像による2万枚までの耐久性試験を行なったところ、定着画像に著しい変化は見られず、2万枚目の画像は地汚れもなく

(14)

特開2000-194161

鮮明な画像であった。現像ローラーを観察したところ薄層は均一で筋も見られず良好であった。帯電量、付着量もイエロー現像剤-17.9 $\mu\text{C/g}$ 、0.90mg/ cm^2 、マゼンタ現像剤-16.4 $\mu\text{C/g}$ 、0.90mg/ cm^2 、シアン現像剤-18.6 $\mu\text{C/g}$ 、0.

87mg/ cm^2 、ブラック現像剤-17.2 $\mu\text{C/g}$ 、0.95mg/ cm^2 と安定していた。

【0080】実施例3

次の処方により着色材の処理を行った。

【0081】

黄色系着色材処方A:

バインダー樹脂2 200重量部

C. I. ピグメントイエロー180 (ベンズイミダゾロン

イエロー系) 100重量部

黄色系着色材処方B:

バインダー樹脂2 200重量部

C. I. ピグメントイエロー17 (ベンジジンイエロー系) 100重量部

赤色系着色材処方A:

バインダー樹脂2 200重量部

C. I. ピグメントレッド57:1 (ナフトール系) 100重量部

赤色系着色材処方B:

バインダー樹脂2 200重量部

C. I. ピグメントレッド122 (キナクリドン系) 100重量部

青色系着色材処方:

バインダー樹脂2 200重量部

C. I. ピグメントブルー15:3 (銅フタロシアニン系) 100重量部

黒色系着色材処方:

バインダー樹脂2 200重量部

カーボンブラック 100重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を110℃に加熱された2本ロールミルに投入し投入後30分混練した。その後混練物を圧延冷却

し、ハンマーミルで粗粉砕しバインダー樹脂2処理着色材を得た。次いで以下の処方によりトナーを作成した。

【0082】

イエロートナー処方:

バインダー樹脂2 88重量部

バインダー樹脂2処理黄色系着色材A 12重量部

バインダー樹脂2処理黄色系着色材B 6重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ

エント化学社製) 4重量部

マゼンタトナー処方:

バインダー樹脂2 88重量部

バインダー樹脂2処理赤色系着色材A 9重量部

バインダー樹脂2処理赤色系着色材B 9重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ

エント化学社製) 4重量部

シアントナー処方:

バインダー樹脂2 93重量部

バインダー樹脂2処理青色系着色材 9重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ

エント化学社製) 4重量部

ブラックトナー処方:

バインダー樹脂2 86重量部

バインダー樹脂2処理青色系着色材 3重量部

バインダー樹脂2処理黒色系着色材 18重量部

(BONTRON E-84、オリエント化学社製) 4重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合

50 し、得られた混合物を80℃に加熱された2軸連続混練

(15)

特開2000-194161

機に投入し熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し機械式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し次のような粒径分布

を持つ各色トナーを得た。

【0083】

【表6】

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|-------------------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 8.0 | 8.1 | 8.2 | 8.5 |
| 6 μm 以下のトナー粒子 (個数%) | 13 | 11 | 10 | 15 |
| 3 ~ 12.7 μm のトナー粒子 (個数%) | 41 | 42 | 39 | 45 |
| 15 μm 以上のトナー粒子 (体積%) | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |

【0084】得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現

10 像剤とした。

【0085】

I-4疎水化処理シリカ

1. 0重量部

II-4疎水化処理酸化チタン

1. 0重量部

III-4疎水化処理シリカ

2. 0重量部

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は-17.9 $\mu\text{C/g}$ 、0.92 mg/cm^2 、マゼンタ現像剤は-16.4 $\mu\text{C/g}$ 、0.9 mg/cm^2 、シアン現像剤は-20.0 $\mu\text{C/g}$ 、0.75 mg/cm^2 、ブラック現像剤は-18.9 $\mu\text{C/g}$ 、0.84 mg/cm^2 であった。現像ローラー上の薄層性は均一で良好であった。また得られたプリント画像は単色、フルカラー共に画像エッジ部にチリはなく鮮明でありシャープな画像であった。また画像光沢のムラはなく全体に落ちついた品位のある画像が得られた。平均光沢度は24%で

あった。得られたフルカラー画像の塩化ビニル系シート保存試験を行ったところ、フルカラー画像は良好に維持されシートへの転移も見られなかった。またフルカラー画像による2万枚までの耐久性試験を行なったところ、定着画像に著しい変化は見られず、2万枚目の画像は地汚れもなく鮮明な画像であった。現像ローラーを観察したところ薄層は均一で筋も見られず良好であった。帯電量、付着量もイエロー現像剤-16.5 $\mu\text{C/g}$ 、0.98 mg/cm^2 、マゼンタ現像剤-15.1 $\mu\text{C/g}$ 、0.97 mg/cm^2 、シアン現像剤-18.8 $\mu\text{C/g}$ 、0.80 mg/cm^2 、ブラック現像剤-17.6 $\mu\text{C/g}$ 、0.92 mg/cm^2 、と安定していた。

【0086】実施例4

次の処方により着色材の処理を行った。

黄色系着色材処方:

バインダー樹脂4

100重量部

C. I. ピグメントイエロー180 (ベンズイミダゾロン

イエロー系)

100重量部

赤色系着色材処方:

バインダー樹脂4

100重量部

C. I. ピグメントレッド57:1 (ナフトール系)

100重量部

青色系着色材処方A:

バインダー樹脂4

100重量部

C. I. ピグメントブルー15:3 (銅フタロシアニン系)

100重量部

青色系着色材処方B:

バインダー樹脂4

100重量部

C. I. ソルベントブルー111 (アントラキノン系)

100重量部

黒色系着色材処方:

バインダー樹脂4

100重量部

カーボンブラック

100重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を空冷された2本ロールミルに投入し投入後15分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマ

ーミルで粗粉碎しバインダー樹脂4処理着色材を得た。

次いで以下の処方によりトナーを作成した。

【0087】

イエロートナー処方:

94重量部

バインダー樹脂4

(16)

特開2000-194161

| | |
|---------------------------------------------|--------|
| バインダー樹脂4処理黄色系着色材 | 12重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 4重量部 |
| マゼンタトナー処方: | |
| バインダー樹脂4 | 94重量部 |
| バインダー樹脂4処理赤色系着色材 | 12重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 4重量部 |
| シアントナー処方: | |
| バインダー樹脂4 | 97重量部 |
| バインダー樹脂4処理青色系着色材A | 4重量部 |
| バインダー樹脂4処理青色系着色材B | 2重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 4重量部 |
| ブラックトナー処方: | |
| バインダー樹脂4 | 93重量部 |
| バインダー樹脂4処理青色系着色材A | 2重量部 |
| バインダー樹脂4処理黒色系着色材 | 12重量部 |
| 含金属アゾ染料 (Spilon Black TRH-1、 保土ヶ谷化学工業社製) | 0.1重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オ リエント化学社製) | 3重量部 |

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を85℃に加熱された連続混練機に投入し溶融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーマイルで粗粉砕し機械式粉砕機で微粉砕した。さらに風力

分級機により微粉を除去し次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0088】

【表7】

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|-------------------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 8.8 | 8.8 | 8.7 | 9.0 |
| 5 μm 以下のトナー粒子 (個数%) | 11 | 10 | 11 | 9 |
| 8 ~ 12.7 μm のトナー粒子 (個数%) | 40 | 43 | 45 | 48 |
| 16 μm 以上のトナー粒子 (体積%) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.8 |

【0089】得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現

像剤とした。

| | |
|----------------|--------|
| I-4水化処理シリカ | 0.6重量部 |
| II-4疎水化処理酸化チタン | 0.3重量部 |
| III-4疎水化処理シリカ | 1.2重量部 |

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は $-20.5\mu\text{C/g}$ 、 0.71mg/cm^2 、マゼンタ現像剤は $-19.5\mu\text{C/g}$ 、 0.70mg/cm^2 、シアン現像剤は $-21.3\mu\text{C/g}$ 、 0.70mg/cm^2 、ブラック現像剤は $-22.0\mu\text{C/g}$ 、 0.69mg/cm^2 であった。現像ローラー上の附着性は均一で良好であった。また得られたプリント画像は単色、フルカラー共にチリもなく鮮明でシャープな画像であつ

た。画像光沢のムラはなく全体に落ちついた品位のある画像が得られた。平均光沢度は14%であった。得られたフルカラー画像の塩化ビニル系シート保存試験を行ったところ、フルカラー画像は良好に維持されシートへの転移も見られなかった。またフルカラー画像による2万枚までの耐久性試験を行ったところ、定着画像に著しい変化は見られず、2万枚目の画像は地汚れもなく鮮明な画像であった。現像ローラーを観察したところ薄層は均一で筋も見られず良好であった。帯電量、付着量もイエロー現像剤 $-18.9\mu\text{C/g}$ 、 0.81mg/cm^2 、マゼンタ現像剤 $-18.8\mu\text{C/g}$ 、 0.78mg/cm^2 、シアン現像剤 $-19.5\mu\text{C/g}$ 、 0.71mg/cm^2 、ブラック現像剤 $-23.1\mu\text{C/g}$ 、

50

(17)

特開2000-194161

0.67 mg/cm²と安定していた。

次の処方により着色材の処理を行った。

【0090】実施例5

| | |
|-----------------------------------------|--------|
| バインダー樹脂5 | 100重量部 |
| C. I. ピグメントイエロー180 (ベンズイミダゾロン イエロー系) | 100重量部 |
| 赤色系着色材処方: | |
| バインダー樹脂5 | 100重量部 |
| C. I. ピグメントレッド57:1 (ナフトール系) | 100重量部 |
| 青色系着色材処方: | |
| バインダー樹脂5 | 100重量部 |
| C. I. ピグメントブルー15:3 (銅フタロシアニン系) | 100重量部 |
| 黒色系着色材処方: | |
| バインダー樹脂5 | 100重量部 |
| カーボンブラック | 100重量部 |

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し
た後、混合物を圧延空冷された2本ロールミルに投入し
投入後15分混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハ

ンマールミルで粗粉碎しバインダー樹脂5処理着色材を
得た。次いで以下の処方によりトナーを作成した。

【0091】

| | |
|------------------------------------------|--------|
| イエロートナー処方: | |
| バインダー樹脂5 | 94重量部 |
| バインダー樹脂5処理黄色系着色材 | 12重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオス 社製) | 0.5重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 3重量部 |
| マゼンタトナー処方: | |
| バインダー樹脂5 | 97重量部 |
| バインダー樹脂5処理赤色系着色材 | 6重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオ ス社製) | 0.5重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 3重量部 |
| シアントナー処方: | |
| バインダー樹脂5 | 97重量部 |
| バインダー樹脂5処理青色系着色材 | 6重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオ ス社製) | 0.5重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 3重量部 |
| ブラックトナー処方: | |
| バインダー樹脂5 | 93重量部 |
| バインダー樹脂5処理青色系着色材 | 2重量部 |
| バインダー樹脂5処理黒色系着色材 | 12重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオ ス社製) | 0.5重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 3重量部 |

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合
し、得られた混合物を100℃に加熱された2軸連続混
練機に投入し溶融混練した。その後混練物を圧延冷却
し、ハンマールミルで粗粉碎しエアージェットミル粉碎機

で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し次
のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0092】

【表8】

(18)

特開2000-194161

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|--------------------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 9.8 | 9.1 | 9.8 | 8.9 |
| 5 μm 以下のトナー粒子 (個数%) | 7 | 9 | 8 | 8 |
| 8 ~ 12, 7 μm のトナー粒子 (個数%) | 58 | 54 | 52 | 59 |
| 15 μm 以上のトナー粒子 (体積%) | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.6 |

【0093】得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現

I-5疎水化処理シリカ

II-5疎水化処理酸化チタン

III-5疎水化処理シリカ

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は $-23.1\mu\text{C/g}$ 、 0.65mg/cm^2 、マゼンタ現像剤は $-20.9\mu\text{C/g}$ 、 0.70mg/cm^2 、シアン現像剤は $-21.7\mu\text{C/g}$ 、 0.68mg/cm^2 、ブラック現像剤は $22.4\mu\text{C/g}$ 、 0.65mg/cm^2 であった。現像ローラー上の薄層性は均一で良好であった。また得られたプリント画像は単色、フルカラー共にチリもなく鮮明でありシャープな画像であった。画像光沢のムラはなく全体に落ちついた品位のある画像が得られた。平均光沢度は35%であった。得られたフルカラー画像の塩化ビニルシート保存試験を行っ

I-1疎水化処理シリカ

II-1疎水化処理酸化チタン

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は $-14.1\mu\text{C/g}$ 、 1.02mg/cm^2 、マゼンタ現像剤は $-12.6\mu\text{C/g}$ 、 1.10mg/cm^2 、シアン現像剤は $-14.1\mu\text{C/g}$ 、 1.00mg/cm^2 、ブラック現像剤は $-12.6\mu\text{C/g}$ 、 1.06mg/cm^2 であった。現像ローラー上の薄層性は均一であった。得られたプリント画像は若干エッジ部にチリが見られた。画像光沢のムラはなく平均光沢度は28%であった。得られたフルカラー画像の塩化ビニルシートへの保存試験でも画像は良好に維持されシートへの転

II-2疎水化処理酸化チタン

III-2疎水化処理シリカ

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像

像剤とした。

0.7重量部

0.4重量部

0.7重量部

たところ、フルカラー画像は良好に維持されシートへの転移も見られなかった。またフルカラー画像による2万枚までの耐久性試験を行ったところ、定着画像に著しい変化は見られず、2万枚目の画像は地汚れもなく鮮明な画像であった。現像ローラーを観察したところ薄層は均一で筋も見られず良好であった。帯電量、付着量もイエロー現像剤 $-21.9\mu\text{C/g}$ 、 0.70mg/cm^2 、マゼンタ現像剤 $-18.9\mu\text{C/g}$ 、 0.75mg/cm^2 、シアン現像剤 $-20.2\mu\text{C/g}$ 、 0.74mg/cm^2 、ブラック現像剤 $-21.0\mu\text{C/g}$ 、 0.71mg/cm^2 と安定していた。

【0094】比較例1

実施例1で選ばれたトナー100重量部に対して次の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現像剤とした。

0.5重量部

0.5重量部

30 移も見られなかった。しかしフルカラー画像による2万枚までの耐久性試験を行ったところ、1万枚目あたりから画像に地汚れが目立つようになった。現像ローラーを観察したところ薄層が不均一になり、ローラー及び現像剤塗布ブレードにトナー固着が発生していた。帯電量、付着量はイエロー現像剤 $-9.8\mu\text{C/g}$ 、 0.29mg/cm^2 、マゼンタ現像剤 $-7.5\mu\text{C/g}$ 、 0.31mg/cm^2 、シアン現像剤 $-8.7\mu\text{C/g}$ 、 0.36mg/cm^2 、ブラック現像剤 $-7.1\mu\text{C/g}$ 、 0.26mg/cm^2 と劣化していた。

40 【0095】比較例2

実施例2で得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現像剤とした。

1.2重量部

1.6重量部

を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は $-7.0\mu\text{C/g}$ 、 1.10mg/cm^2 、マゼンタ現像剤は $-5.8\mu\text{C/g}$ 、 1.20mg/cm^2 、シアン現像

(19)

特開2000-194161

剤は $-6.1\mu\text{C/g}$ 、 1.12mg/cm^2 、ブラック現像剤は $-6.6\mu\text{C/g}$ 、 1.91mg/cm^2 であった。現像ローラ上の薄層性は不均一で、現像ローラにトナーが保持されず落ちた。得られたプリント画像は単色、フルカラー共に地汚れがひどく、不鮮明であり

チリも多かった。

【0096】比較例3

実施例5で作成したバインダー樹脂5処理着色材を用いて次の処方によりトナーを作成した。

【0097】

イエロートナー処方:

| | |
|---------------------------------|-------|
| バインダー樹脂5 | 94重量部 |
| バインダー樹脂5処理黄色系着色材 | 12重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオス社製) | 2重量部 |

マゼンタトナー処方:

| | |
|---------------------------------|-------|
| バインダー樹脂5 | 97重量部 |
| バインダー樹脂5処理赤色系着色材 | 6重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオス社製) | 2重量部 |

シアントナー処方:

| | |
|---------------------------------|-------|
| バインダー樹脂5 | 97重量部 |
| バインダー樹脂5処理青色系着色材 | 6重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオス社製) | 2重量部 |

ブラックトナー処方:

| | |
|---------------------------------|-------|
| バインダー樹脂5 | 93重量部 |
| バインダー樹脂5処理青色系着色材 | 2重量部 |
| バインダー樹脂5処理黒色系着色材 | 12重量部 |
| フッ素系4級アンモニウム塩化合物 (FT-310、ネオス社製) | 2重量部 |

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 100°C に加熱された2軸連続混練機に投入し溶融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル粉碎機 30

で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0098】

【表9】

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|-------------------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 9.0 | 9.2 | 8.9 | 9.4 |
| 5 μm 以下のトナー粒子 (個数%) | 9 | 10 | 12 | 9 |
| 8 ~ 12.7 μm のトナー粒子 (個数%) | 51 | 55 | 59 | 51 |
| 16 μm 以上のトナー粒子 (体積%) | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |

【0099】得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現

像剤とした。

【0100】

| | |
|----------------|--------|
| I-5疎水化処理シリカ | 0.7重量部 |
| II-5疎水化処理酸化チタン | 0.4重量部 |
| III-5疎水化処理シリカ | 0.7重量部 |

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラ上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は $-18.0\mu\text{C/g}$ 、 0.74mg/cm^2 、マゼンタ現像剤は $-16.7\mu\text{C/g}$ 、 0.80mg/cm^2 、シアン現像剤は $-19.5\mu\text{C/g}$ 、 0.75mg/c

m^2 、ブラック現像剤は $-16.9\mu\text{C/g}$ 、 0.82mg/cm^2 であった。現像ローラ上の薄層性は均一で良好であった。また得られたプリント画像は単色、フルカラー共にチリもなく鮮明でありシャープな画像であった。画像光沢のムラはなく全体に落ちついた品位のある画像が得られた。平均光沢度は35%であった。得られたフルカラー画像の塩化ビニル系シート保存試験を行ったところ、フルカラー画像は良好に維持されシートへの転移も見られなかった。しかしフルカラー画像による

(20)

特開2000-194161

2万枚までの耐久性試験を行ったところ、数千枚で地汚れがひどくなり画像が形成されなくなってしまった。現像ローラーを観察したところ薄層が不均一でローラー上からトナーが落ちていた。帯電量、付着量もイエロー現像剤-7.1 $\mu\text{C/g}$ 、0.23mg/cm²、マゼンタ現像剤-6.8 $\mu\text{C/g}$ 、0.21mg/cm²、シアン現像剤-6.9 $\mu\text{C/g}$ 、0.18mg/cm²、ブラック現像剤-6.0 $\mu\text{C/g}$ 、0.12mg/cm²、と劣化していた。

【0101】比較例4

実施例4の処方より、バインダー樹脂4による着色材の処理を行い、また同トナー処方により混練を行った。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し機械式粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0102】

【表10】

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|-----------------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 5.8 | 6.6 | 6.2 | 5.9 |
| 5 μm 以下のトナー粒子 (個数%) | 45 | 28 | 39 | 49 |
| 5~12.7 μm のトナー粒子 (個数%) | 25 | 31 | 21 | 23 |
| 15 μm 以上のトナー粒子 (体積%) | 0 | 0 | 0 | 0 |

【0103】得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシエルミキサーで混合し成分現

I-4水処理シリカ

II-4疎水処理酸化チタン

III-4疎水処理シリカ

得られた成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSiO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は-30.4 $\mu\text{C/g}$ 、0.45mg/cm²、マゼンタ現像剤は-25.5 $\mu\text{C/g}$ 、0.59mg/cm²、シアン現像剤は-35.2 $\mu\text{C/g}$ 、0.49mg/cm²、ブラック現像剤は-32.4 $\mu\text{C/g}$ 、0.60mg/cm²であった。現像ローラー上の薄層性はややむらが見られた。また得られたプリント画像を観察したところやや着色力にかけ、エッジ部のチリが多く不鮮明でシャープ性に欠ける画像であった。フルカラー画像に

像剤とした。

【0104】

0.6重量部

0.3重量部

1.2重量部

よる2万枚までの耐久性試験を行ったところ、数千枚でチリがひどくなり画像濃度も薄くなってしまう。現像ローラーを観察したところ薄層は不均一で筋も多く見られた。帯電量、付着量はイエロー現像剤-35.1 $\mu\text{C/g}$ 、0.45mg/cm²、マゼンタ現像剤-33.4 $\mu\text{C/g}$ 、0.49mg/cm²、シアン現像剤-38.1 $\mu\text{C/g}$ 、0.37mg/cm²、ブラック現像剤-33.6 $\mu\text{C/g}$ 、0.43mg/cm²、と劣化していた。

30 【0105】比較例5

バインダー樹脂による着色材処理を行わず、以下の処方によりトナーを作成した。

【0106】

イエロートナー処方:

バインダー樹脂3

100重量部

C. I. ピグメントイエロー180 (ベンズイミダゾロン

イエロー系)

6重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ

エント化学社製)

4重量部

マゼンタトナー処方:

バインダー樹脂3

94重量部

C. I. ピグメントレッド57:1 (ナフトール系)

6重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ

エント化学社製)

4重量部

シアントナー処方:

バインダー樹脂3

97重量部

C. I. ピグメントブルー15:3 (銅フタロシアニン系)

3重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ

エント化学社製)

4重量部

(21)

特開 2000-194161

ブラックトナー処方:

| | |
|------------------------------------------|--------|
| バインダー樹脂 3 | 93 重量部 |
| C. I. ピグメントブルー 15:3 (銅フタロシアニン系) | 1 重量部 |
| カーボンブラック | 6 重量部 |
| サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ エント化学社製) | 4 重量部 |

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 120℃ に加熱されたロールミルに投入し投入後 30 分熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル 10

粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0107】

【表 11】

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|--------------------------|------|------|-----|------|
| 体積平均粒径 (μm) | 9.3 | 9.1 | 9.2 | 9.5 |
| 5 μm 以下のトナー粒子 (個数%) | 9 | 9 | 8 | 8 |
| 8 ~ 12.7 μm のトナー粒子 (個数%) | 51 | 55 | 50 | 59 |
| 16 μm 以上のトナー粒子 (体積%) | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.3 |

【0108】得られた各色トナー 100 重量部に対し次の 3 種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現

像剤とした。

| | |
|-----------------|---------|
| I-2 疎水化処理シリカ | 0.8 重量部 |
| II-2 疎水化処理酸化チタン | 0.8 重量部 |
| III-2 疎水化処理シリカ | 1.6 重量部 |

得られた一成分現像剤を実施例 1 と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は -13.8 μC/g、1.10 mg/cm²、マゼンタ現像剤は -12.6 μC/g、1.12 mg/cm²、シアン現像剤は -14.9 μC/g、1.09 mg/c

m²、ブラック現像剤は -13.6 μC/g、1.20 mg/cm² であった。現像ローラー上の荷電性は均一であった。しかし得られたプリント画像は単色、フルカラー共にチリが目立ち不鮮明で着色力のない画像であった。画像光沢にもムラがみられた。フルカラー画像による 2 万枚までの耐久性試験を行ったところ、数千枚でチリがひどくなり地汚れも発生した。

【0109】比較例 6

30 次の処方により着色材の処理を行った。

黄色系着色材処方:

| | |
|--------------------------------------------------|---------|
| スチレンアクリル樹脂 (St/n-BMA, Mn 5000, Mw 12000, Tg 61℃) | 200 重量部 |
| C. I. ピグメントイエロー 180 (ベンズイミダゾロンイエロー系) | 100 重量部 |

赤色系着色材処方:

| | |
|--------------------------------------------------|---------|
| スチレンアクリル樹脂 (St/n-BMA, Mn 5000, Mw 12000, Tg 61℃) | 200 重量部 |
| C. I. ピグメントレッド 122 (キナクリドン系) | 100 重量部 |

青色系着色材処方:

| | |
|--------------------------------------------------|---------|
| スチレンアクリル樹脂 (St/n-BMA, Mn 5000, Mw 12000, Tg 61℃) | 200 重量部 |
| C. I. ピグメントブルー 15:3 (銅フタロシアニン系) | 100 重量部 |

黒色系着色材処方:

| | |
|--------------------------------------------------|---------|
| スチレンアクリル樹脂 (St/n-BMA, Mn 5000, Mw 12000, Tg 61℃) | 200 重量部 |
| カーボンブラック | 100 重量部 |

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合した後、混合物を 100℃ に加熱された 2 本ロールミルに投入し投入後 30 分熔融混練した。その後混練物を圧延

冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し、スチレンアクリル樹脂処理着色材を得た。次いで以下の処方によりトナーを作成した。

(22)

特開2000-194161

【0110】

イエロートナー処方:

スチレンアクリル樹脂 88重量部
 スチレンアクリル樹脂処理黄色系着色材 18重量部
 サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ
 エント化学社製) 4重量部

マゼンタトナー処方:

スチレンアクリル樹脂 88重量部
 スチレンアクリル樹脂処理赤色系着色材 18重量部
 サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ
 エント化学社製) 4重量部

シアントナー処方:

スチレンアクリル樹脂 94重量部
 スチレンアクリル樹脂処理青色系着色材 9重量部
 サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ
 エント化学社製) 4重量部

ブラックトナー処方:

スチレンアクリル樹脂 87重量部
 スチレンアクリル樹脂処理青色系着色材 1.5重量部
 スチレンアクリル樹脂処理黒色系着色材 18重量部
 サリチル酸誘導体亜鉛塩 (BONTRON E-84、オリ
 エント化学社製) 4重量部

各色ごとに上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を110℃に加熱されたロールミルに投入し投入後30分熔融混練した。その後混練物を圧延冷却し、ハンマーミルで粗粉碎しエアージェットミル

粉碎機で微粉碎した。さらに風力分級機により微粉を除去し次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0111】

【表12】

| | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック |
|-------------------------------------|------|------|-----|------|
| 粒径平均粒径 (μm) | 8.0 | 8.1 | 7.9 | 8.1 |
| 5 μm 以下のトナー粒子 (個数%) | 14 | 14 | 13 | 13 |
| 8 ~ 12.7 μm のトナー粒子 (個数%) | 38 | 39 | 35 | 40 |
| 16 μm 以上のトナー粒子 (体積%) | 0.1 | 0 | 0.1 | 0 |

【0112】得られた各色トナー100重量部に対し次の3種の添加剤をヘンシェルミキサーで混合し一成分現

像剤とした。

I-1疎水化処理シリカ 0.5重量部
 II-1疎水化処理酸化チタン 0.5重量部
 III-1疎水化処理シリカ 1.5重量部

得られた一成分現像剤を実施例1と同様に市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSIO Color 2000) にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色及びフルカラーについて画像を形成した。現像ローラー上の帯電量、トナー付着量を吸引法により測定したところ、イエロー現像剤は-32.5 $\mu\text{C/g}$ 、0.65 mg/cm^2 、マゼンタ現像剤は-30.5 $\mu\text{C/g}$ 、0.69 mg/cm^2 、シアン現像剤は-32.2 $\mu\text{C/g}$ 、0.60 mg/cm^2 、ブラック現像剤は-29.1 $\mu\text{C/g}$ 、0.70 mg/cm^2 であった。現像ローラー上の薄層は筋が多くむらが目立った。得られたプリント画像は単色、フルカラー共にやや画像濃度が低く画像光沢のムラも目立つ

た。得られたフルカラー画像の塩化ビニル系シート保存試験を行ったところ、フルカラー画像がシートに転移してしまった。またフルカラー画像による2万枚までの耐久性試験を行ったところ、1万枚ほどで画像全体に筋が見え始め、現像ローラーを観察したところ薄層は前面に筋が走り、ローラー表面、ブレード表面共にトナー固着が発生していた。

【0113】

【発明の効果】本発明はエポキシ樹脂の末端をキャッピングし、かつ主鎖にポリオキシアルキレン部をもつポリオール樹脂と特定の3種の添加剤を合わせて用いることにより、安定した一成分現像剤が得られるトナーとすることができる。さらに特定の帯電制御剤、特定の着色材と

(23)

特開2000-194161

の組合せにより安定した現像特性、定着特性、コピー画像の転移防止、化学的に安定で生物学的に安全であり、特にカラートナーに使用した場合、色再現性、安定した光沢、安定した帯電性等に効果をもたらす。さらに、特定の粒径分布により一層安定した現像特性および定着画像により鮮やかな色再現性をもたらす。

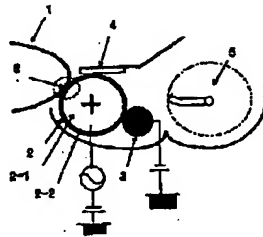
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の主旨に適した現像装置の説明図である。

【符号の説明】

- 1 潜像担持体
- 2 現像ローラー
- 2-1 芯金
- 2-2 樹脂コート層
- 3 トナー供給部材
- 4 現像剤塗布プレート
- 5 アジテータ
- 6 現像領域

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 3 G 15/00

(72) 発明者 白石 桂子

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 30
会社リコー内

(72) 発明者 渡辺 陽一郎

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

Fターム (参考) 2H005 AA01 AA08 AA21 CA07 CA15
CA21 CA25 CA26 CB07 CB13
CB18 DA02 DA04 EA05 EA06
EA07 EA10 FA07